

CROSSLINKED ACRYLIC MOISTURE-ABSORBING FIBER AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP11081130
Publication date: 1999-03-26
Inventor(s): TAKAHASHI SHO; MATSUMOTO HIDEO
Applicant(s):: TOHO RAYON CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11081130
Application Number: JP19970245930 19970828
Priority Number(s):
IPC Classification: D06M13/338 ; D01F6/18 ; D01F6/38
EC Classification:
Equivalents: JP3030769B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain crosslinked and moisture-absorbing acrylic fibers having $\geq 10\%$ saturated rate of moisture absorption, ≥ 2.0 g/d dry strength and $\leq 200\%$ degree of swelling.

SOLUTION: The crosslinked and moisture-absorbing acrylic fibers having ≥ 10 wt.% saturated rate of moisture absorption at 20 deg.C and 65% RH, ≤ 200 wt.% degree of swelling by water and ≥ 2.0 g/d dry strength is be obtained by introducing a crosslinked structure by treating the acrylic fibers with hydrazine and successively hydrolyzing the treated fibers using sodium carbonate and controlling the nitrogen content to 15-20 wt.%. The fibers are excellent in a processability such as carding.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

ind
Pinto out

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-81130

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

D 0 6 M 13/338

D 0 6 M 13/338

D 0 1 F 6/18

D 0 1 F 6/18

Z

6/38

6/38

D 0 6 M 13/34

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-245930

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月28日

(71) 出願人 000003090

東邦レーヨン株式会社

東京都中央区日本橋3丁目3番9号

(72) 発明者 高橋 捷

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦レー
ヨン株式会社研究所内

(72) 発明者 松本 秀雄

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦レー
ヨン株式会社研究所内

(54) 【発明の名称】 架橋アクリル系吸湿繊維及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 飽和吸湿率10%以上、乾強度2.0g/d以上、膨潤度200%以下を有する架橋アクリル系吸湿繊維を提供すること。

【解決手段】 アクリル繊維にヒドラジン処理して架橋構造を導入し、次いで炭酸ナトリウムを用いて加水分解する方法により、窒素含有率を15~20重量%にコントロールして、20℃、65%RHにおける飽和吸湿率が10重量%以上、水膨潤度200重量%以下、乾強度が2.0g/d以上の架橋アクリル系吸湿繊維を得ることができる。また、この繊維はカード掛け等の加工性に優れたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維中の窒素含有率が 15～20 重量%で、乾強度が 2.0 g/d 以上、20℃、65%RH における飽和吸湿率が 10 重量%以上、水膨潤度が 200 重量%以下である架橋アクリル系吸湿繊維。

【請求項 2】 アクリル繊維にヒドラジンをを用いて窒素含有率の増加が 0.1～1.0 重量%となるよう架橋構造を導入し、次いで、炭酸ナトリウムを用いて加水分解することを特徴とする、請求項 1 記載の架橋アクリル系吸湿繊維の製造法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、吸湿、放湿を可逆的に繰り返し行うことができ、低膨潤で、且つカード掛け等の加工に耐える架橋アクリル系吸湿繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アクリル系繊維は最も汎用されている合成繊維の一種であり、通常の市販アクリル系繊維の吸湿率は 1～2 重量%程度と、コットンなどの天然繊維に比べ低いものである。

【0003】 このようなアクリル系繊維について吸湿・放湿を繰り返し行うことができ、衣料、寝装分野への適用が可能な繊維素材が求められる。

【0004】 アクリル系繊維へのヒドラジンによる架橋構造の導入は、特開昭 50-18573 等により提案されており、公知の技術である。また、吸湿・放湿性付与のために、ヒドラジン架橋処理後の繊維中に残存するニトリル基をカルボキシル基又はカルボキシル基の金属塩に変換することによって架橋アクリル系吸湿繊維とすることが、特開平 5-132858、特開平 9-59872 等において提案されている。

【0005】 この架橋アクリル系吸湿繊維は、20℃、65%RH での飽和吸湿率が 25～50 重量%と非常に高い吸湿能力を示すものである。

【0006】 しかし、高吸湿性を備え且つ吸湿後の膨潤性を抑える為、アクリロニトリルのニトリル基をヒドラジンにより架橋及びアルカリ金属水酸化物により加水分解するものであるが、この課程での反応条件が過酷であり、その結果、元来の繊維強度を著しく低下させるため、通常衣料用に供給されているアクリル系繊維を出発原料繊維に使用した場合、得られる吸湿繊維の乾強度は 2.0 g/d 未満となり、紡績性特に紡績工程のカーディング時にスライバー切れが発生し易く、実質的に紡績工程に供することが出来ない。

【0007】 更に、このような架橋アクリル系吸湿繊維が市販されているが、原料繊維には存在したアクリロニトリル成分のニトリル基は、赤外分光分析法の吸収スペクトルによると消失変性されている。

【0008】 架橋アクリル系吸湿繊維の高強度化のため

には、出発原料繊維として超高分子量のアクリル重合体を使用した高強度アクリル繊維を使用する方法があるが、この方法によると、原料繊維自体が高価になるという問題点を含んでいる。

【0009】 即ち超高分子量の重合体の紡糸には、乾湿式などの紡糸法を採用しなければならず、このような紡糸方法は特殊なもので生産効率が悪いため生産量も低く、コスト高になる。

【0010】

【発明が解決しようとする問題点】 架橋化及びアルカリ処理に供される出発原料繊維として、通常の汎用されているアクリル繊維が使用できれば、より廉価に架橋アクリル系吸湿繊維を供給することができ、需要の増大、製品の多様化にとって有用である。

【0011】 また、繊維の高強度化を図ることが出来れば、紡績性が改良され、用途の拡大が期待できる。本発明の目的は、吸湿、放湿を可逆的に繰り返し行うことができ、吸湿後の形態安定性に優れ、且つカード掛け等の加工に耐える架橋アクリル系吸湿繊維及び、その製造法を提供することにある。別の目的は、通常の汎用アクリル系繊維を使用しても、十分な性能を有する架橋アクリル系吸湿繊維を廉価に提供するものである。

【0012】

【問題を解決するための手段】 請求項 1、繊維中の窒素含有率が 15～20 重量%で、乾強度が 2.0 g/d 以上、20℃、65%RH における飽和吸湿率 10 重量%以上、水膨潤度 200 重量%以下である架橋アクリル系吸湿繊維。

【0013】 請求項 2、アクリル繊維にヒドラジンをを用いて窒素含有率の増加が 0.1～1.0 重量%となるよう架橋構造を導入し、次いで、炭酸ナトリウムを用いて加水分解することを特徴とする、請求項 1 記載の架橋アクリル系吸湿繊維の製造法。

【0014】 本発明の架橋アクリル系吸湿繊維は、従来の低強度化が改善され、優れた加工性を有する架橋アクリル系吸湿繊維である。また、本発明法では、汎用のアクリル系繊維を出発原料として使用し、架橋アクリル系吸湿繊維を得る事が可能であり、低コストで商品化することが出来る。もちろん、高強度アクリル繊維、超高分子量のアクリル繊維等も使用することは出来る。

【0015】 本発明の架橋アクリル系吸湿繊維は、ヒドラジン架橋による繊維中の窒素含有率の増加を 0.1～1.0 重量%にコントロールし、次いで、加水分解処理後の窒素含有率を 15～20 重量%にすることにより得られる。それに対して、従来法では、ヒドラジン架橋時に窒素含有率の増加を 1.0～8.0 重量%とし、最終的に得られた繊維の窒素含有率は 10 重量%程度まで減少させている。

【0016】 さらに本発明繊維は、赤外分光分析の吸収スペクトルによってアクリロニトリル成分のニトリル基

を検知することができるが、従来品では検知できない。すなわち、本発明繊維が高い窒素含有率を示すのは、残存するニトリル基によることをあらわしている。このように、ニトリル基を残存させることで、乾強度が2.0 g/d以上で、カード掛け等の加工に耐える紡績性に優れた繊維が得られる。

【0017】本発明の架橋アクリル系吸湿繊維は、次のようにして得ることが出来る。アクリル繊維にヒドラジンを用いて、窒素含有率が0.1~1.0重量%増加するよう架橋処理する。次いで、炭酸ナトリウムを用いて、窒素含有率が15~20重量%となるよう加水分解処理を行う。

【0018】ここで窒素含有率の増加量は、重合体に含まれる窒素の含有量自体を示し、元素分析によって求められる窒素の比の増加量である。

【0019】本発明で使用される出発原料のアクリル繊維としては、アクリロニトリル単独又は他のモノマーとの共重合体であり、アクリロニトリルを70重量%以上、好ましくは80重量%以上含むものであり、窒素含有率としては、18~26重量%である。

【0020】共重合成分のモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸又はこれらの塩類、エステル類、アクリルアミド、酢酸ビニル、ハロゲン化ビニル及びハロゲン化ビニリデン、等及びこれらの組み合わせが挙げられ、通常使用されているコモノマー類であり特に制限されない。

【0021】また、本発明の出発原料のアクリル繊維は、通常市販されている汎用のアクリル繊維が使用されるが、産業用途に開発された高強度タイプ等の特殊アクリル繊維を用いることも出来る。

【0022】繊維の特性は、乾強度 2.5~15.0 g/d のものが使用出来る。特に好ましくは、3.0~8.0 g/d である。繊維の太さは、特に制限されないが1~5デニール程度が好ましい。

【0023】出発アクリル繊維へのヒドラジン処理による架橋構造の導入は、繊維中の窒素含有率の増加が0.1~1.0重量%となる条件であれば、如何なる方法も採用することが出来る。この窒素含有率の増加は、ニトリル基の架橋の度合いを示す指標として認識される。

【0024】ヒドラジンは、水溶液で使用され、水溶液濃度を0.5~5.0重量%に調整したものを使用するのが良く、特に好ましくは、2.0~5.0重量%である。水溶液濃度が0.5重量%未満だと窒素含有率の増加が0.1重量%に達し難くなる。一方、5.0重量%以上の場合は窒素含有率の増加が1.0重量%を越え易くなる。処理温度85~100℃で3~6時間の範囲にて処理する方法が、安全性、取扱性の面から望ましい。処理は加圧下で行う必要はないが、特に禁止するものではない。処理の温度及び時間は、繊維の窒素増加量が所定

の範囲になるように調整して行われる。使用するヒドラジンは、無水ヒドラジン、水化ヒドラジン等何れのものでも使用でき、特に制限はない。

【0025】なお、窒素含有率の増加が0.1重量%に満たない場合は、後の加水分解処理後に得られた繊維の膨潤性が大きくなり、実用上問題となる。一方、1.0重量%を越えた場合、水膨潤度は200重量%以下となるが、最終的に満足する繊維強度が得られない。

【0026】上記の条件にて架橋処理を行った繊維は次いで、加水分解処理を行い残存ニトリル基の一部をカルボキシル基又はアミド基に変性する。

【0027】ニトリル基の加水分解処理は炭酸ナトリウム濃度を5~30重量%、好ましくは、10~20重量%に調整した水溶液で行う。

【0028】水溶液濃度が5重量%以下の場合、加水分解が十分に行われ難い。一方、30重量%以上の場合には特に製造上の問題はないが、安全性の面から好ましくない。

【0029】加水分解処理後の繊維の窒素含有率を15~20重量%にコントロールするには、10~20重量%の炭酸ナトリウム水溶液で、温度80~100℃で1~3時間の範囲で処理する方法が望ましい。

【0030】なお、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物を用いた場合は、加水分解条件が過酷で、反応をコントロールすることが困難である。そのため、ニトリル基が実質的に消失し、目的とする窒素含有率に到達せず、繊維の強度、膨潤性等において目的とする性能が得られないが、本発明により得られた最終吸湿繊維の赤外分光分析法吸収スペクトルにはニトリル基の吸収が認められる。

【0031】

【発明の効果】本発明による製造方法で得られた架橋アクリル系吸湿繊維は、乾強度2.0 g/d以上を有し、紡績性に優れており、しかも、20℃65%RHでの飽和吸湿率10重量%以上であるにも拘わらず、水膨潤度200%以下の特性を有するため、衣料、寝装分野への幅広い適用が可能となった。

【実施例】以下に本発明を具体的に説明する。実施例中の「%」とあるのは、断りのない限り「重量%」である。また、窒素含有率(%)、吸湿率(%)、水膨潤度(%)、カード性は、以下の方法により求めたものである。

【0032】(1) 窒素含有率(%)

元素分析にて求めた。なお、窒素含有率の増加とは、ヒドラジン架橋後の繊維の窒素含有率(%)と原料繊維の窒素含有率(%)の差である。

【0033】(2) 吸湿率(%)

試料繊維を105℃、2時間乾燥させ、重量(W1)を測定する。次に、該試料を20℃65%RHの恒温槽に恒量になるまで入れておき、重量(W2)を測定し、次

式により吸湿率を求めた。

【0034】

吸湿率(%) = { (W2 - W1) / W1 } × 100

【0035】 (3) 水膨潤度(%)

試料繊維を25℃純水中に24時間浸漬後、遠心脱水機(国産遠心機株式会社製 H-100F2使用、3000rpm×5分)により、付着水を除去し、重量(W3)を測定する。次に105℃の熱風乾燥機にて恒量になるまで乾燥させ、重量(W4)を測定し、次式により水膨潤度を求めた。

【0036】

水膨潤度(%) = { (W3 - W4) / W4 } × 100

【0037】 (4) カード性

試料繊維を10gをカード機(大和機工製 C-200

使用)へ投入し、開繊性、脱落状態、単繊維切れを目視により判定する。

【0038】カード性評価 良好 ○ > △ > × 不良

【実施例1～3、比較例1～5】アクリロニトリル89.6%、アクリル酸メチル9.5%、メタアリルスルホン酸ソーダ0.9%の共重合体よりなる、単繊維デニール5.0d、単繊維強度3.5g/dの市販アクリル系繊維を原料繊維1として用いた。この繊維の窒素含有率は23.7%であった。

【0039】該原料繊維1を表-1の条件により架橋、加水分解処理し、水洗、乾燥の後、得られた吸湿繊維の各性能を測定した。

【0040】

【表1】

	ヒドラジン処理 % °C Hr	窒素増加量 %	加水分解処理 種類 % °C Hr	膨潤度 %	強度 g/d	吸湿率 %	窒素含有率 %	カード性
実施例1	5 98 5	0.9	Na ₂ CO ₃ 10 96 2	108	2.4	19.0	17.6	○
実施例2	2 99 5	0.4	Na ₂ CO ₃ 10 98 2	114	2.1	10.4	18.6	○
実施例3	1 99 5	0.1	Na ₂ CO ₃ 10 98 2	160	2.0	14.7	18.9	○
比較例1	0.2 98 5	0.05	Na ₂ CO ₃ 10 96 2	220	1.6	9.8	19.8	×
比較例2	20 97 5	3.8	Na ₂ CO ₃ 10 98 2	43	1.6	14.4	22.5	△
比較例3	5 98 5	0.9	NaOH 10 98 2	356	—	—	5.1	×
比較例4	1 99 5	0.1	NaOH 10 98 2	1400	—	—	4.4	×
比較例5	10 98 5	1.3	NaOH 10 96 2	197	0.7	25.2	6.3	△

【0041】実施例1～3の繊維は、吸湿性と低膨潤度、且つ高い繊維強度を両立しており、カード掛けにも十分耐えるものであった。

【0042】それに対し、ヒドラジンによる架橋が少ない比較例1の繊維は、水膨潤度が大きくなり、繊維強度も低下した。

【0043】ヒドラジン濃度の高い比較例2の繊維では、吸湿性、水膨潤度は満足するものの、十分な繊維強度が得られない。

【0044】比較例3、4に挙げたヒドラジン処理と水酸化ナトリウムの組み合わせでは、繊維は大きく膨潤し、目的とする繊維は得られなかった。

【0045】比較例5の繊維では、吸湿率は高いが、窒素含有率の増加が1.0%以上のため、十分な繊維強度が得られなかった。

【実施例4】実施例1の繊維1gを温度・湿度の異なる2つのデシケータへ交互に入れ、試料繊維の吸湿率を測定したところ、図1に示すように、吸・放湿を繰り返すことが確認された。

【0046】

【実施例5、比較例6、7】アクリロニトリル95.0%、アクリル酸メチル5.0%の共重合体よりなる単繊維デニール1.0d、単繊維強度6.6g/dのアクリル系繊維を原料繊維2とした。この繊維の窒素含有率は25.1%であった。

【0047】該原料繊維2を表-2の条件に従って処理し、水洗、乾燥後に得られた繊維の各性能を測定した。

【0048】

【表2】

	ヒドラジン処理 % °C Hr	窒素増加量 %	加水分解処理 種類 % °C Hr	膨潤度 %	強度 g/d	吸湿率 %	窒素含有量 %	カード性
実施例 5	2 98 5	1.0	Na ₂ CO ₃ 10 96 2	103	2.0	23.8	17.5	○
比較例 6	2 98 5	1.0	Na ₂ CO ₃ 10 97 1	31	3.0	5.9	23.6	○
比較例 7	5 98 5	1.8	Na ₂ CO ₃ 10 96 2	88	1.3	25.8	17.6	△

【0049】実施例5の繊維は、高い吸湿性と低膨潤性を両立し、強度、カード性も満足するものである。

【0050】それに対し、加水分解の十分でない比較例6の繊維は、強度は高いものの、十分な吸湿率が得られていない。また、ヒドラジン架橋による窒素含有率の増

加の大きい比較例8の繊維は、吸湿率は高いものの、十分な強度が得られなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明繊維の吸湿率曲線

【図1】

